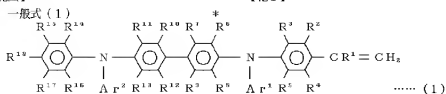




## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式(1)

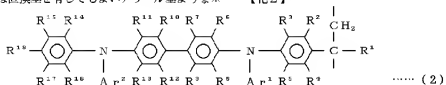


(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{15}$ は、水素原子、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基および置換基を有してもよいアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基を示し、 $\text{Ar}^1$ と $\text{Ar}^2$ は置換基を有してもよいアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基を示す。)で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量1,000～1,000,000のアリールアミン含有ビニルポリマー。

※る群からそれぞれ独立して選ばれた基を示す。)で示されるアリールアミン含有ビニルモノマー。

## 【請求項2】 下記一般式(2)

## 【化2】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{15}$ は、水素原子、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基および置換基を有してもよいアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基を示し、 $\text{Ar}^1$ と $\text{Ar}^2$ は置換基を有してもよいアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基を示す。)で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量1,000～1,000,000のアリールアミン含有ビニルポリマー。

【請求項3】 請求項2記載のアリールアミン含有ビニルポリマーを用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

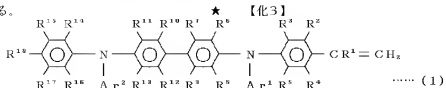
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なアリールアミン含有ビニルモノマー、そのポリマーおよびそれを用いた平面光源や表示素子に利用可能な有機エレクトロルミネッセント素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】発光層が有機薄膜から構成される有機EL素子は低電圧駆動の大面积表示素子を実現するものとして注目されている。素子の高効率化にはキャリア輸送性の異なる有機層を積層する素子構造が有効であり、正孔輸送層に低分子芳香族アミン、電子輸送性発光層にアルキレート錯体を用いた素子が報告されている(C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 51, p. 913 (1987))。この素子では10V以下の印加電圧で1000cd/m<sup>2</sup>の実用化に十分な高輝度を得ている。



★【0003】しかし、従来検討されてきた低分子芳香族アミンの正孔輸送層では材料のガラス転移温度が60℃～100℃程度と低く、再結晶化や凝集による素子構造の破壊や、高い環境温度での保存における素子劣化が問題になっている。そのため、初期特性がよい素子でも長時間の使用には向かず、駆動素子寿命が数千時間程度と既存の無機系の発光素子たとえば発光ダイオードに比べて短いという欠点を有している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、従来のこのような問題点を解決するため、発光効率、発光輝度ならびに安定性に優れた有機エレクトロルミネッセント素子を提供することおよびそれに適した新規なアリールアミン含有ビニルポリマーおよびそれを得るためのモノマーを提供することを目的としている。

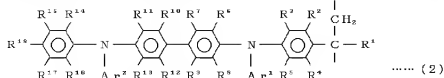
## 【0005】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明者は、結晶化や凝集を越えしにくく膜安定性の高い高分子材料に着目し、正孔輸送性のアリールアミン誘導体を高分子化することを検討した。そして、これらの高分子材料が低分子モデル化合物よりほかに高いガラス転移温度(140℃以上)を示し、膜の安定性が優れているうえ、正孔輸送層として良好に機能し、高い発光効率、発光輝度を示すとともに素子の安定性の向上に大いに有効であることを見だし本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明の第一は、一般式(1)

## 【化3】

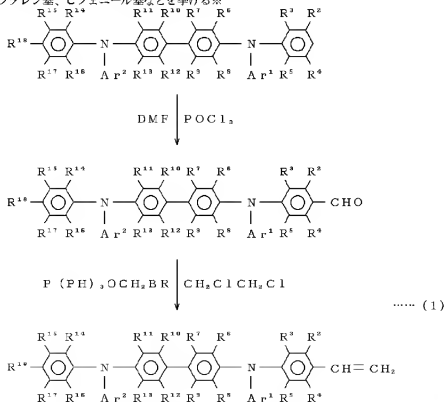
(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、水素原子、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基および置換基を有してもよいアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基を示し、 $Ar^1$ と $Ar^2$ は置換基を有してもよいアリール基よりな\*



(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は、水素原子、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基および置換基を有してもよいアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基を示し、 $Ar^1$ と $Ar^2$ は置換基を有してもよいアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基を示す。)で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量1,000~1,000,000のアリールアミン含有ビニルポリマーに関する。

【0008】本発明の第三は、請求項2記載のアリールアミン含有ビニルポリマーを用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子に関する。

【0009】前記 $R^1 \sim R^{10}$ における前記アルキル基またはアルコキシ基としては、炭素数1~20の直鎖状または分岐状のものを挙げることができ、とくに炭素数1~3のものが好ましい。また、アリール基としては、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基などを挙げる※



【0013】本発明の高分子化合物を得るための重合★50★または共重合はたとえばラジカル重合触媒の存在下、塊重

\*る群からそれぞれ独立して選ばれた基を示す。)で示されるアリールアミン含有ビニルモノマーに関する。

【0007】本発明の第二は、下記一般式(2)

【化4】

※ことができ、アリール基の置換基としては正孔特性を阻害しない基であればよく、例えばフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基などを挙げるができる。

【0010】前記 $Ar^1 \sim Ar^2$ におけるアリール基としては、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基などを挙げることができ、アリール基の置換基としては正孔特性を阻害しない基であればよく、例えばフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基などを挙げることができる。

【0011】本発明のアリールアミン含有ビニルポリマーを形成するためのアリールアミン含有ビニルモノマーは例えばつぎのようにして合成することができる。

【0012】

【化5】

合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など任意の重合方法を採用することができる。

【0014】本発明のアリールアミン含有ビニルモノマーには、任意のビニルモノマーを共重合させることができ、  
 $\text{CHR}^{19}=\text{CHR}^{20}$

(式中、 $\text{R}^{19}$ は水素またはメチル基であり、 $\text{R}^{20}$ は水素、メチル基、フェニル基、カルボキシレート基、カルバゾール基よりなる群から選ばれた基である。)で示されるモノマーを使用することができる。この代表的モノマーとしては、エチレン、プロピレン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、N-ビニルカルバゾールなどを挙げることができる。

【0015】また、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子を製造するのに適したポリマーを得るためには、アリールアミン含有ビニル単量体が主成分となることが好ましい。そのためには前記一般式(3)のモノマーは全モノマー中50重量%、とくに30重量%を下まわる量で使用することが好ましい。

【0016】本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記高分子材料からなる有機層を備えていれば、素子構造は特に限定されず、有機層一層からなる単層型でも二層以上の多層型であってもよい。要するに前記高分子材料を備えた種々の素子構造に適用することができる。

【0017】本発明で用いられる高分子は平均分子量が1,000~1,000,000、とくに3,000~100,000のものが好ましい。また、この高分子層を含む素子を構成する各層の膜厚については、本発明においては特に限定されない。高分子層は高分子を適当な溶媒に溶解した溶液からの塗布法(のほかにインクジェット法、ラングミュア-プロジェット法によっても形成される。他の有機層に関しては真空蒸着法などの気相成長法や溶液塗布法によって形成することができる。 ※

\* きるが、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子に有用なアリールアミン含有ビニルポリマーを得るためには、一般式

【化6】

.....(3)

※【0018】〔作用〕有機エレクトロルミネッセント素子では大きな仕事関数を有する陽極すなわち正孔注入電極から正孔が有機層へ注入され、小さな仕事関数を有する陰極電極から電子が有機層へ注入される。正孔輸送層と電子輸送性発光層からなる二層型素子の場合、注入された正孔は正孔輸送層を通り発光層との界面付近において、発光層に注入されてきた電子と再結合し発光層中で励起子を生ずる。この結果、発光層より発光が生じる。このとき、高い発光効率、輝度を得るには、各層の電荷の輸送特性の向上ばかりでなく電極からの電荷の注入効率を上げることが重要である。また、通電によるジュール熱による有機層の再結晶化、凝集の促進、すなわち素子劣化を防ぐためにもガラス転移点の高い材料を選択する必要がある。

20 【0019】本発明においては、正孔輸送層に高い正孔輸送特性を有する高分子を用いることにより、電極との密着性を高め電荷の注入特性を上げる。また、アミノ結合を有し、高いガラス転移点を有する高分子を使用するため、結晶化や凝集による素子劣化が抑制され、良好な特性を有する有機エレクトロルミネッセント素子を得ることができる。

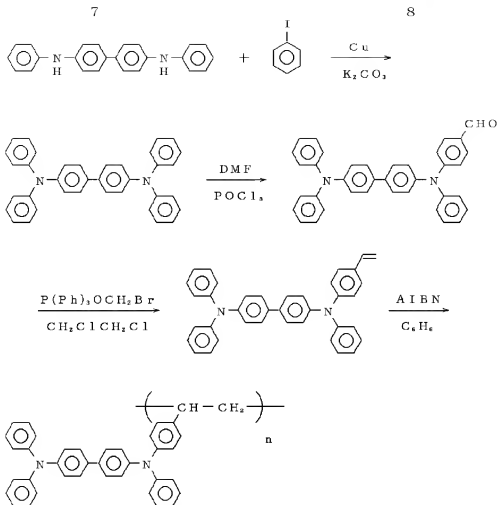
【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明は、これにより何等限定されるものではない。

30 【0021】実施例1(テトラフェニルジアニミン含有ビニルポリマーの合成)

合成は下記の反応式によった。

【化7】



【0022】ジフェニルのテトラフェニルジアミンの合成 (TPDD) ] ジフェニルベンジジン 14.7 g (43 mmol)、ヨードベンゼン 32.1 g (160 mmol)、活性銅 8.82 g (140 mmol)、水酸化ナトリウム 4.3 g (11 mmol) を加え、230℃で24時間反応させた。反応後テトラヒドロフラン (THF) で希釈し濾過することにより銅と水酸化ナトリウムを除去した。濾液を回収しエバポレーターで濃縮することにより赤黒い固体を回収した。これにアセトン 300 ml を加えて攪拌洗浄を行い沈殿物を吸引濾過により回収するとクリーム色の粗結晶が得られた。これは溶媒への溶解性が悪く、カラム精製が困難であるためにさらにアセトンで洗浄を行った。収率：76.94% (18.8 g)

【0023】構造確認のためにこれを少量昇華精製した。構造確認はIRスペクトル、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルと元素分析により行い、それぞれのスペクトルを図1および図2に示した。元素分析値も下記のように理論値と分析値がよく一致した。

融点：235.6～236.9℃

FT-IR (KBr)：1260 cm<sup>-1</sup> (Ar)

3N]

\*<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, DMSO, TMS)：δ (ppm) = 7.0～7.8 (m, 14H, Ar)

元素分析値 (C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>)：理論値 C 88.49%、H 5.73%、N 5.78%、分析値 C 88.74%、H 5.78%、N 5.88%

【0024】ジフェニルのテトラフェニルジアミンのアルデヒド化 (TPDA) ] 前記反応により得られたジフェニルのテトラフェニルジアミン (TPDD) 7.2 g (0.014 mol) を50℃のジクロロエタン 300 ml に溶かし、ジメチルホルムアミド (DMF) 30 ml 中に塩化ホスホニル 5.4 g (0.035 mol) を加えた溶液を滴下した。滴下後、反応は水浴中で1時間行い、そこから反応温度を40～45℃に設定して一昼夜行った。反応終了後、分液した後、油層を抽出し粘体を得た。得たものは、黒色のタール物質であった。得られたタール物質をクロロホルム：ヘキサン＝2：1の混合液を用いてカラム精製をしたところ黄色の粗結晶を得た。収率：38.0%

【0025】少量を昇華精製し、構造確認を行った。構造確認はIRスペクトル、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルと元素分析により行い、それぞれのスペクトルを図3、図4

\*50 に示した。元素分析値も下記のように理論値と分析値が

よく一致した。

融点：95.9～97.2℃

元素分析値 (C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>1</sub>)：理論値C86.02%、H5.46%、N5.42%、分析値C86.00%、H5.54%、N5.41%

【0026】ジフェニルのテトラフェニルジアミンのビニル化 (TPDV) 前記反応により得られたジフェニルテトラフェニルジアミンのアルデヒド誘導体 (TPDA) 5.75g (21mmol) をベンゼン50ml に溶かし、TPDA溶液とする。トリフェニルホスフィンプロマイド7.33g (21mmol) をベンゼン50ml と THF 10ml の混合溶液に加え、懸濁溶液とし、これにブチリウムヘキサン溶液 (1.63mol/l) 14ml を滴下して、ホスホランを作りその溶液をTPDA溶液に滴下した。反応温度を室温にして、3時間撹拌して反応を行った。反応終了後、ジエチルエーテルで希釈し、塩酸水溶液で洗浄後、有機層を回収した。エバポレーターで濃縮することにより黄色い粘体を得た。この粘体をトルエン：ヘキサン＝1：3の混合液を用いてカラム精製をしたところ目的物の白い粗結晶をえた。収率：39.0% (2.23g)

【0027】構造確認はIRスペクトル、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルと元素分析により行い、それぞれのスペクトルを図5、図6に示した。元素分析値も下記のように理論値と分析値がよく一致した。

融点：86.9～88.3℃

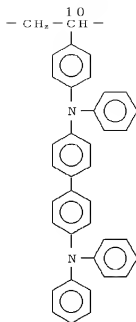
FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>)：1500, 1600, 3000 (Ar)

<sup>1</sup>H-NMR (270MHz, DMSO, TMS)：δ (ppm)＝4.7.0～7.8 (m, 14H, Ar)  
元素分析値 (C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>)：理論値C88.68%、H5.88%、N5.44%、分析値C88.34%、H6.19%、N5.15%

【0028】テトラフェニルジアミン含有ビニルポリマーの合成 (PTPD) コック付き重合管中で前記工程で得られたテトラフェニルジアミン含有ビニルモノマー (TPAV) 0.76g (mol) と開始剤であるアゾソチロニトリル (AIBN) 0.007g (mol) を溶媒のベンゼン6.0ml に溶かし、凍結脱気後、60℃で24時間反応を行った。反応終了後、メタノール1000ml に注ぎポリマーを沈殿させた。精製は3回再沈精製 (クロロホルム/メタノール) を行い、下記の繰り返し単位をもつテトラフェニルジアミン含有ビニルポリマーを得た。重量平均分子量は24000であった。収率：93.2%、ガラス転移点143℃、分解温度413℃であった。

【0029】

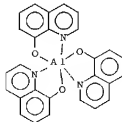
【化8】



【0030】このポリマーは、示差走査熱量計 (パーキンエルマー社製 DSC7) で測定したガラス転移温度は143℃であり、熱重量計 (パーキンエルマー社製 TGA7) で測定した窒素ガス中での分解温度も416℃と高く、高い熱安定性を示した。理研計器社製表面分析装置 (AC-1) で測定したイオン化ポテンシャルは5.6eVであり、ホール輸送性材料としては十分に小さいイオン化ポテンシャルを有することがわかった。

【0031】(EL素子の作製) 図7は本発明の一実施例の断面図である。1はガラス基板で、その上にシート抵抗15Ω/□のITO (インジウム-チン-オキサイド) 2がコートされている。その上に正孔輸送性高分子層3として、前記方法で得られたテトラフェニルジアミン含有ビニルポリマーをクロロホルム溶液からディップコーティング法により400Åの膜厚に形成した。その上から、発光層4として下記式

【化9】



で示される電子輸送性のトリス (8-キノリノラト) アルミニウム錯体を700Å、10<sup>-5</sup>Torrの真空中で蒸着して形成した。最後に陰極電極としてMgとAg (10：1) を同じ真空度で2000Å共蒸着した。発光領域の領域は縦0.5cm、横0.5cmの正方形形状とした。

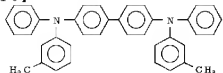
50 【0032】前記の有機エレクトロルミネッセント素子

においてITOを陽極、Mg:Agを陰極として、直流電圧を印加してガラス基板を通して発光を観察した。輝度はトアコン輝度計BM-8により測定した。この素子からは直流電圧の印加により緑色の発光が得られ、発光スペクトルから発光層のトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体が発光していることを確認した(図8参照)。輝度は9Vで2000cd/m<sup>2</sup>と高い値を示した。また、作製後3カ月間、室温にて乾燥窒素雰囲気中で保存した素子においても初期特性とほとんど変わらず、素子の保存安定性は極めて良好であることを確認した。さらに、乾燥窒素雰囲気中で100℃の条件で100時間保存した素子においてもおおきな劣化は見られず、この素子が高い耐熱性を有することが確認された。また、一定電流値で連続駆動を行った場合においても、3カ月後に輝度の大筋な低下は見られなかった。

#### 【0033】比較例1

低分子モデル化合物である下記式

#### 【化10】



で示されるアリールアミン蒸着膜を正孔輸送層に用いた同様の素子では輝度半減時間がわずかに2.5時間であった。

【0034】実施例1と比較例1から明らかなように本発明の新規高分子は高いガラス転移温度をもつことにより有機層の安定性が大幅に改善されていることがわか

る。なお、本発明の素子は発光層がトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体以外の有機材料を用いた時でも同様に安定性の向上が認められた。

#### 【0035】

【発明の効果】以上、説明したとおり、本発明によれば新規なモノマーおよびポリマーを提供できた。さらに、このポリマーを用いて発光特性および安定性に優れた有機エレクトロルミネッセント素子を提供することができた。そして、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は実用化に十分な信頼性を有し、表示、照明の分野で広く利用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のジフェニルのテトラフェニルジアミン(TPDD)のIRスペクトル図である。

【図2】実施例1のジフェニルのテトラフェニルジアミン(TPDD)の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル図である。

【図3】実施例1のジフェニルのテトラフェニルジアミンのアルデヒド誘導体のIRスペクトル図である。

【図4】実施例1のジフェニルのテトラフェニルジアミンのアルデヒド誘導体の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル図である。

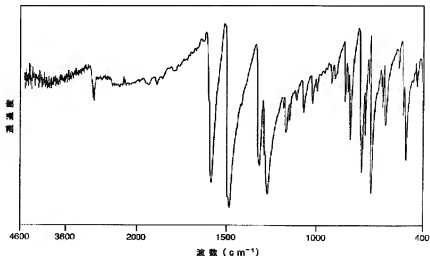
【図5】実施例1のジフェニルのテトラフェニルジアミンのビニル誘導体のIRスペクトル図である。

【図6】実施例1のジフェニルのテトラフェニルジアミンのビニル誘導体の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル図である。

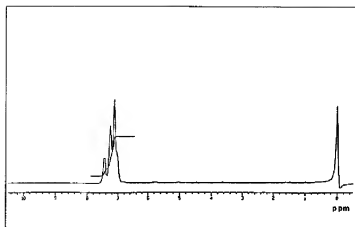
【図7】実施例1の有機エレクトロルミネッセント素子の断面図である。

【図8】実施例1の発光スペクトル図である。

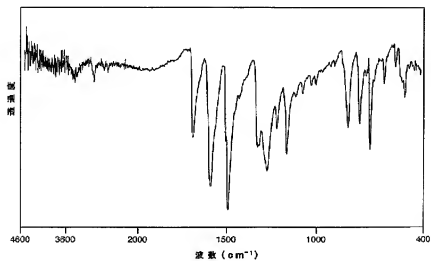
【図1】



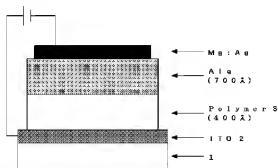
【図2】



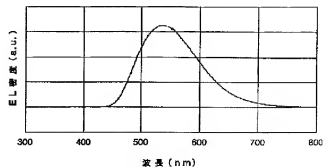
【図3】



【図7】

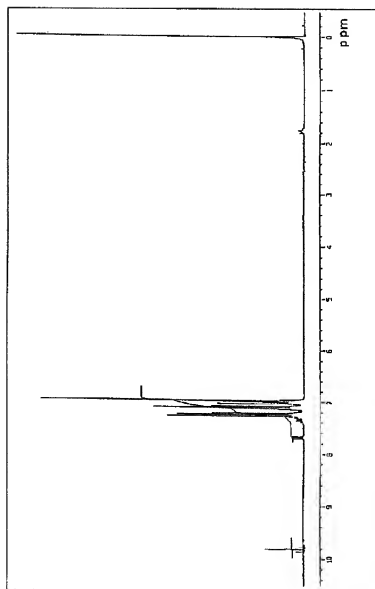


【図8】

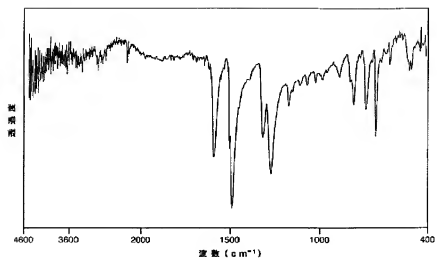




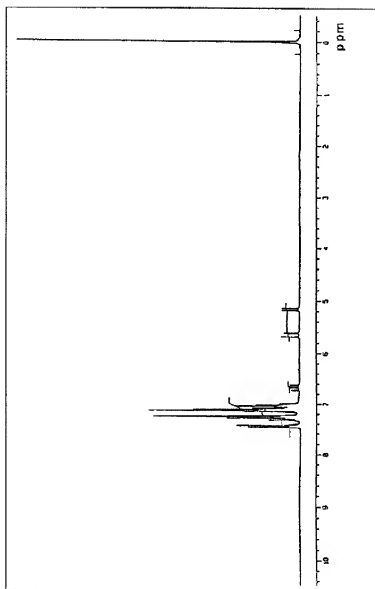
【図4】



【図5】



【図6】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-292829

(43)Date of publication of application : 26.10.1999

(51)Int.Cl.

C07C211/54

C08F 12/32

C09K 11/06

H05B 33/14

H05B 33/22

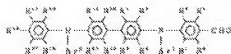
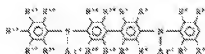
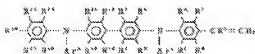
(21)Application number : 10-117841

(71)Applicant : CHEMIPROKASEI KAISHA LTD

(22)Date of filing : 13.04.1998

(72)Inventor : KIDO JUNJI

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE



(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a new capable of providing an organic electroluminescent device excellent in luminous efficiency, luminous brightness and stability.

**SOLUTION:** This new arylamine-containing vinyl monomer is the compound of formula I [R1 to R18 are each H, an alkyl, an amino, an alkoxy or a (substituted) aryl; Ar1 and Ar2 are each a (substituted) aryl], e.g.

diphenyltetraphenyldiamine. The compound of formula I is obtained by adding a solution obtained by adding phosphonyl chloride to dimethylformamide-(DMF), to a compound of formula II dropwise so as to react and to provide a compound of formula III, and further adding triphenylphosphine bromide and CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>Cl to the compound of formula III to react. The compound of formula I is polymerized, for example, by a method such as a bulk

polymerization and a solution polymerization in the presence of a radical polymerization catalyst to provide a polymer useful for the objective device. Especially, the copolymerization product of the compound with a compound of the formula CHR<sub>19</sub>=CHR<sub>20</sub> (R<sub>19</sub> is H or methyl; R<sub>20</sub> is H, phenyl or the like) is useful.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to an organic electroluminescent element available to a new arylamine containing vinyl monomer, its polymer, and the planar light source and display device using it.

[0002]

[Description of the Prior Art]The organic EL device with which a luminous layer comprises an organic thin film attracts attention as what realizes the large area display device of a low voltage drive. The element which used low molecule aromatic amine for the electron hole transporting bed and to which the element structure which laminates the organic layer from which carrier transportability differs was effective in efficient-izing of an element, and it used the aluminum chelate complex for the electron-transport-property luminous layer is reported. [C.W.Tang, Appl.Phys.Lett., 51, p.913 (1987)] .With this element, it has obtained high-intensity [ for utilization of 1000 cd/m<sup>2</sup> / sufficient with the impressed electromotive force not more than 10V ].

[0003]However, in the electron hole transporting bed of the low molecule aromatic amine examined conventionally, the glass transition temperature of material is as low as 60 \*\* - about 100 \*\*, and the element deterioration in recrystallization, destruction of the element structure by condensation, and preservation with high environmental temperature has been a problem. Therefore, an initial characteristic is not fit for prolonged use with a good element, either, and has the fault that it is short, compared with the light emitting device, for example, light emitting diode, of an inorganic system of about thousands of hours and existing. [ a driver element life ]

[0004]

[Problem to be solved by the invention]In order that this invention may solve such a conventional problem, then, luminous efficiency, It aims at providing the monomer for obtaining new arylamine content vinyl polymer and it suitable for providing the organic electroluminescent element excellent in light emitting luminance and stability, and it.

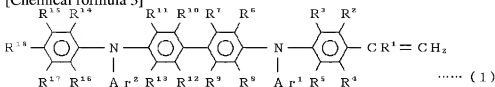
[0005]

[Means for solving problem]In order to solve said SUBJECT, this invention person examined polymer-izing the arylamine derivative of hole transportability paying attention to the polymer material with high membrane stability that it is hard to cause crystallization and condensation. And these polymer materials show a glass transition temperature (not less than 140 \*\*) far higher than a low molecule model compound,

Membranous stability is excellent, and also while functioning good as an electron hole transporting bed and showing high luminous efficiency and light emitting luminance, it finds out that it is dramatically effective in improvement in the stability of an element, and came to complete this invention.

[0006] That is, it is a general formula (1) the first of this invention.

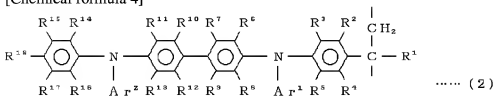
[Chemical formula 3]



the inside of a formula,  $R^1 - R^{18}$  -- a hydrogen atom, an alkyl group, and an amino group. The basis independently chosen from the group which consists of an aryl group which may have an alkoxy group and a substituent, respectively is shown,  $Ar^1$  and  $Ar^2$  show the basis independently chosen from the group which consists of an aryl group which may have a substituent, respectively. It is related with the arylamine containing vinyl monomer shown.

[0007] The second following general formula (2) of this invention

[Chemical formula 4]



the inside of a formula,  $R^1 - R^{18}$  -- a hydrogen atom, an alkyl group, and an amino group. The basis independently chosen from the group which consists of an aryl group which may have an alkoxy group and a substituent, respectively is shown,  $Ar^1$  and  $Ar^2$  show the basis independently chosen from the group which consists of an aryl group which may have a substituent, respectively. It is related with arylamine content vinyl polymer of the number average molecular weights 1,000-1,000,000 containing the repeating unit shown. [0008] The third of this invention is related with the organic electroluminescent element using the arylamine content vinyl polymer according to claim 2.

[0009] As said alkyl group in said  $R^1 - R^{18}$ , or an alkoxy group, the straight chain shape or the branched state thing of the carbon numbers 1-20 can be mentioned, and especially the thing of the carbon numbers 1-3 is preferred. As an aryl group, a phenyl group, a naphthalene group, a biphenyl group, etc. can be mentioned, what is necessary is just a basis which does not check the electron hole characteristic as a substituent of an aryl group, and a phenyl group, a dimethylaminophenyl group, a diphenyl aminophenyl group, etc. can be mentioned.

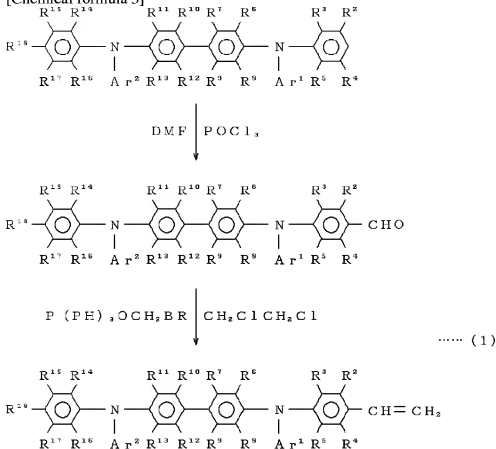
[0010] As an aryl group in said  $Ar^1 - Ar^2$ , A phenyl group, a naphthalene group, a biphenyl group, etc. can be mentioned, what is necessary is just a basis which does not check the electron hole characteristic as a substituent of an aryl group, and a phenyl group, a dimethylaminophenyl group, a diphenyl aminophenyl group, etc. can be mentioned.

[0011] An arylamine containing vinyl monomer for forming arylamine content vinyl

polymer of this invention is compoundable as follows, for example.

[0012]

[Chemical formula 5]



[0013]A polymerization for obtaining a high molecular compound of this invention or the copolymerization can adopt arbitrary polymerization methods, such as bulk polymerization, solution polymerization, suspension polymerization, and an emulsion polymerization, under existence of radical polymerization catalyst.

[0014]It is a general formula in order to obtain useful arylamine content vinyl polymer to an organic electroluminescent element of this invention, although copolymerization of the arbitrary vinyl monomers can be carried out to an arylamine containing vinyl monomer of this invention. [Chemical formula 6]

$\text{CHR}^{19}=\text{CHR}^{20} \dots (3)$

( $\text{R}^{19}$  is hydrogen or a methyl group among a formula, and  $\text{R}^{20}$  is the basis chosen from the group which consists of hydrogen, a methyl group, a phenyl group, a carboxylate group, and a carbazole group.) -- the monomer shown can be used. As this typical monomer, ethylene, propylene, styrene, acrylic acid, methacrylic acid, a methyl ant crate, methyl methacrylate, N-vinylcarbazole, etc. can be mentioned.

[0015]In order to obtain polymer suitable for manufacturing the organic electroluminescent element of this invention, it is preferred that an arylamine content vinyl monomer serves as the main ingredients. For that purpose, as for especially the monomer of said general formula (3), it is preferred to use 30 weight % 50weight %

among total monomers in the quantity around which the bottom turns.

[0016]As long as the organic electroluminescent element of this invention is provided with the organic layer which consists of said polymer material, especially element structure may be a multilayer type more than a bilayer also in the monolayer type which is not limited but consists of one layer of organic layers. It is applicable to various element structures provided with said polymer material in short.

[0017]A polymer used by this invention has [ a thing of 1,000-1,000,000, especially 3,000-100,000 ] a preferred average molecular weight. It is not limited for thickness of each layer which constitutes an element containing this high polymer layer especially in this invention. A high polymer layer is formed also of the ink jet method and a Langmuir-Blodgett's technique besides a method of applying from a solution which dissolved a polymer in a suitable solvent. About other organic layers, it can form by vapor growth and the solution applying methods, such as a vacuum deposition method.

[0018][Function]In an organic electroluminescent element, an electron hole is poured in to an organic layer from the cathode, i.e., a hole injection electrode, which has a big work function, and an electron is poured in to an organic layer from the cathode electrode which has a small work function. In the case of the bilayer type element which consists of an electron hole transporting bed and an electron-transport-property luminous layer, through an electron hole transporting bed, the poured-in electron hole is recombined with the electron poured into the luminous layer, and produces an exciton in a luminous layer in near an interface with a luminous layer. As a result, luminescence arises from a luminous layer. In order to obtain high luminous efficiency and luminosity at this time, it is important to raise the injection efficiency of not only the improvement in the transport properties of the electric charge of each layer but the electric charge from an electrode. Also in order to prevent recrystallization of the organic layer by the Joule heat by energization and promotion of condensation, i.e., element deterioration, it is necessary to choose a high material of a glass transition point.

[0019]In this invention, by using a polymer which has high electron hole transport properties in an electron hole transporting bed, adhesion with an electrode is improved and the pouring characteristic of an electric charge is raised. Since a polymer which has amino combination and has a high glass transition point is used, crystallization and element deterioration by condensation are controlled and an organic electroluminescent element which has the good characteristic can be obtained.

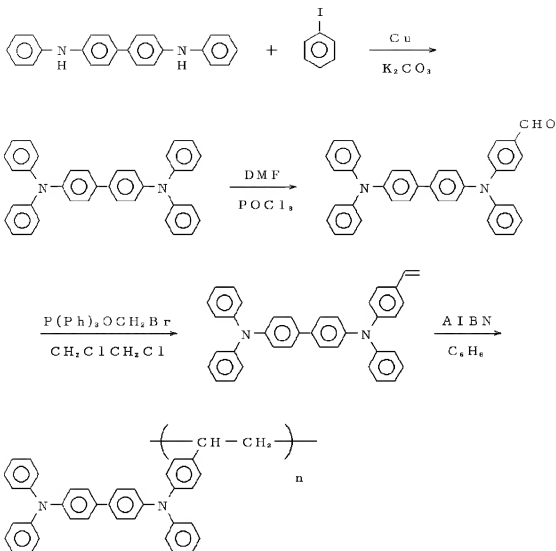
[0020]

[Working example]Although an embodiment is given to below and this invention is explained to it, thereby, this invention is not limited at all.

[0021]Embodiment 1 (composition of tetraphenyldiamine content vinyl polymer)  
Composition was based on the following reaction formula.

[Chemical formula 7]





[0022][Composition (TPDD) of tetraphenyldiamine of diphenyl] 14.7 g (43mmol) of diphenylbenzidine, 32.1 g (160mmol) of iodobenzenes, the activity copper 8.82g (140mmol), and 4.3 g (1mmol) of sodium hydroxide were added, and it was made to react at 230 °C for 24 hours. Copper and sodium hydroxide were removed by diluting with an after-reaction tetrahydrofuran (THF) and filtering. Dark-red solids were collected by collecting filtrate and condensing by an evaporator. When 300 ml of acetone was added to this, churning washing was performed and suction filtration recovered a sediment, a cream-colored rough crystal was obtained. Since this had bad solubility to a solvent and column purification was difficult for it, it washed with acetone further. Yield: 76.94% (18.8g)

[0023]Sublimation refining of this was carried out in small quantities for a structure check. An IR spectrum, a <sup>1</sup>H-NMR spectrum, and ultimate analysis performed a structure check, and each spectrum was shown in [drawing 1](#) and [drawing 2](#). A theoretical value and analytical value of an ultimate analysis value corresponded well as follows.

The melting point: 235.6-236.9 °C FT-IR(KBr):1260-cm<sup>-1</sup>[(Ar)<sub>3</sub>N]

<sup>1</sup>H-NMR(270-MHz, DMSO, TMS):delta(ppm)=7.0-7.8 (m, 14H, Ar)

An ultimate-analysis value ( $C_{36}H_{28}N_2$ ): Theoretical-value C88.49%, H5.73%, N5.78%, analytical value C88.74%, H5.78%, N5.88% [0024][Aldehyde-izing (TPDA) of tetraphenyldiamine of diphenyl] 7.2 g (0.014 mol) of tetraphenyldiamine (TPDD) of diphenyl obtained by said reaction is melted in 300 ml of 50 \*\* dichloroethanes. A solution which added 5.4 g (0.035 mol) of chloridation phosphonyl into 30 ml of dimethylformamide (DMF) was dropped. A reaction was performed in a water bath after dropping for 1 hour, and from there, reaction temperature was set as 40-45 \*\*, and was performed one whole day and night. After ending reaction, an oil reservoir was extracted and a viscous body was obtained, after separating liquids. What was obtained was a black tar substance. When column purification was carried out for an obtained tar substance using mixed liquor of chloroform:hexane =2:1, a yellow rough crystal was obtained. Yield: 38.0% [0025]Sublimation refining of the small quantity was carried out, and a structure check was performed. An IR spectrum, a  $^1H$ -NMR spectrum, and ultimate analysis performed a structure check, and each spectrum was shown in [drawing 3](#) and [drawing 4](#). A theoretical value and analytical value of an ultimate analysis value corresponded well as follows.

melting point: -- 95.9-97.2 \*\* ultimate analysis value ( $C_{37}H_{28}N_2O_1$ ): -- the theoretical value C -- 86.02% H 5.46% N 5.42% and the analytical value C -- N [ H / 86.00% of / 5.54% of ] 5.41% [0026][Vinylation (TPDV) of tetraphenyldiamine of diphenyl] 5.75 g (21mmol) of aldehyde derivatives (TPDA) of the diphenyltetraphenyldiamine obtained by said reaction are melted in 50 ml of benzene, and it is considered as a TPDA solution. The triphenyl phosphine star's picture 7.33g (21mmol) was added to 50 ml of benzene, and the mixed solution of THF10ml, it was considered as the suspension solution, and 14 ml of butyl \*\*\*\*\*- hexane solutions (1.63 mol/l) were dropped at this, phosphorane was made and the solution was dropped at the TPDA solution. It reacted by making reaction temperature into a room temperature and agitating for 3 hours. It diluted with diethylether after ending reaction, and the hydrochloric acid aqueous solution recovered the organic layer after washing. The yellow viscous body was obtained by condensing by an evaporator. this viscous body -- toluene: -- when column purification was carried out using the mixed liquor of hexane =1:3, the white rough crystal of the object was obtained. Yield: 39.0% (2.23g)

[0027]An IR spectrum, a  $^1H$ -NMR spectrum, and ultimate analysis performed the structure check, and each spectrum was shown in [drawing 5](#) and [drawing 6](#). The theoretical value and the analytical value of an ultimate analysis value corresponded well as follows.

Melting point: 86.9-88.3\*\*FT-IR(KBr,  $cm^{-1}$ ):1500-1600, 3000 (Ar)

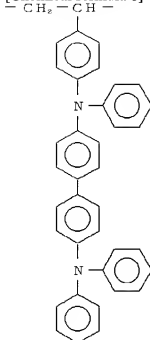
$^1H$ -NMR(270-MHz, DMSO, TMS): $\delta$ (ppm) =47.0-7.8 (m, 14H, Ar)

Ultimate-analysis value ( $C_{38}H_{30}N_2$ ): Theoretical-value C88.68%, H5.88%, N5.44%, analytical value C88.34%, H6.19%, N5.15% [0028]Composition of [tetraphenyldiamine content vinyl polymer. (PTPD) In a polymerization pipe with] tap, melt 0.007 g (mol) of azo-isobutyro-dinitrile (azobisisobutironitrir) which is 0.76 g (mol) of tetraphenyldiamine content vinyl monomers (TPAV) and the initiator which were obtained at said process in 6.0 ml of benzene of a solvent, and After freezing degassing, The reaction was performed at 60 \*\* for 24 hours. After ending reaction, it flowed into 1000 ml of methanol, and polymer was settled. Refining performed reprecipitation refining (chloroform/methanol) 3 times, and obtained tetraphenyldiamine content vinyl

polymer with the following repeating unit. Weight average molecular weight was 24000. Yield: It was 413 \*\* in 143 \*\* of glass transition points, and decomposition temperature 93.2%.

[0029]

[Chemical formula 8]

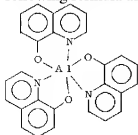


[0030]Glass transition temperature which measured this polymer with a differential scanning calorimeter (DSC7 by PerkinElmer, Inc.) is 143 \*\*.

Decomposition temperature in inside of nitrogen gas measured with a thermo gravity plan (TGA7 by PerkinElmer, Inc.) was also as high as 416 \*\*, and high thermal stability was shown.

Ionization potential measured with Riken Keiki Co., Ltd. tabulation surface analysis equipment (AC-1) is 5.6 eV, and it turned out that it has ionization potential small enough as a hole transportability material.

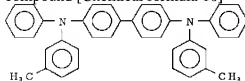
[0031](Production of an EL element) Drawing 7 is a sectional view of one embodiment of this invention. 1 is a glass substrate and the coat of ITO(indium \*\*\*- oxide)<sub>2</sub> of 15ohms of sheet resistance / \*\* is carried out on it. Tetraphenyl diamine content vinyl polymer obtained by said method as the hole-transport high polymer layer 3 on it was formed in 400-A thickness by the dip-coating method from chloroform fluid. It is a following formula as the luminous layer 4 from moreover. [Chemical formula 9]



It came out, and the tris (8-quinolinolato) aluminium complex of the electron transport property shown was vapor-deposited and formed under the vacuum of  $700 \text{ A}$  and  $10^{-5} \text{ Torr}$ .  $2000 \text{ A}$  vapor codeposition of  $\text{Mg}$  and  $\text{Ag}$  (10:1) was carried out to the last with the same degree of vacuum as a cathode electrode. The field of the luminous region was made into the shape of a square of  $0.5 \text{ cm}$  by  $0.5 \text{ cm}$ .

[0032] In the aforementioned organic electroluminescent element, ITO was used as the cathode, direct current voltage was impressed by having used  $\text{Mg:Ag}$  as the anode, and luminescence was observed through the glass substrate. Luminosity was measured by TOPCON luminance meter BM-8. Green luminescence was obtained from this element by impression of direct current voltage, and it checked that the tris (8-quinolinolato) aluminium complex of a luminous layer was emitting light from the emission spectrum (refer to [drawing 8](#)). Luminosity showed  $2000 \text{ cd/m}^2$  and a high value by  $9 \text{ V}$ . Also in the element saved in a dry nitrogen atmosphere at the room temperature, it hardly changed to the initial characteristic for three months after production, but checked that the preservation stability of an element was very good. Big degradation was not seen in the element saved on  $100 \text{ **}$  conditions in a dry nitrogen atmosphere for 100 hours, but having heat resistance with this high element was checked. When a continuation drive was performed with a constant current value, the sharp fall of luminosity was not seen three months afterward.

[0033] The following formula which is a comparative example 1 low-molecule model compound [Chemical formula 10]



With the same element that came out and used the arylamine vacuum evaporation film shown for the electron hole transporting bed, luminosity half line was only 25 hours.

[0034] When the new polymer of this invention has a high glass transition temperature so that clearly from Embodiment 1 and the comparative example 1 shows that the stability of an organic layer is improved substantially. As for the element of this invention, even when a luminous layer used organic materials other than a tris (8-quinolinolato) aluminium complex, improvement in stability was accepted in a similar manner.

[0035]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, a new monomer and polymer have been provided as explained. The organic electroluminescent element which was excellent in a luminescent characteristic and stability using this polymer was able to be provided. And the organic electroluminescent element of this invention has sufficient reliability for utilization, and can use it widely in the field of a display and Lighting Sub-Division.